

CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2004143239
Publication date: 2004-05-20
Inventor: MIYOSHI TAKAAKI; HASHIMOTO KAZUHIKO
Applicant: ASAHI KASEI CHEMICALS CORP
Classification:
- **international:** C08L77/00; B29B7/00; C08J3/20; C08J3/22; C08J5/00; C08K7/02; C08L71/12; H01B1/24; H01B5/16; H01B13/00
- **european:**
Application number: JP20020307830 20021023
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2004143239

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition which simultaneously achieves conductivity at an electrostatically coatable level, a low linear expansion coefficient, and a high appearance, and widely depresses the by-production of cut chips, when extrusion-molded, to provide a method for producing the composition, and to provide a molded product thereof.

SOLUTION: This conductive resin composition comprising (A) a polyamide, (B) polyphenylene ether, (C) an impact-improving material, and (D) a conductive filler is characterized by being obtained through a process for melting and kneading the component (B), the component (C) and the component (D), a process for melting and kneading the obtained composition and all or a part of the component (A), and a process for melting and kneading the obtained composition and the component (D), wherein the amount of the component (D) in the process is $\geq 50\text{wt.}\%$ and $< 100\text{wt.}\%$, when the total amount of the component (D) is $100\text{wt.}\%$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-143239

(P2004-143239A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 77/00	C08L 77/00	4F070
B29B 7/00	B29B 7/00	4F071
C08J 3/20	C08J 3/20 Z	4F201
C08J 3/22	C08J 3/22 C E Z	4J002
C08J 5/00	C08J 5/00	5G301
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-307830 (P2002-307830)	(71) 出願人	303046314
(22) 出願日	平成14年10月23日 (2002.10.23)		旭化成ケミカルズ株式会社
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
		(72) 発明者	三好 貴章
			千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式
			会社内
		(72) 発明者	橋本 一彦
			千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式
			会社内
		Fターム (参考)	4F070 AA08 AA52 AA54 AB01 AB08
			AB11 AB22 AC04 AD02 AD03
			AE06 FA01 FA07 FA17 FB03
			FB06 FC05
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂組成物とその製法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、静電塗装可能なレベルの導電性、低い線膨張係数と高外観を同時に達成し、更に押出加工時の切り粉の発生を大幅に抑制した樹脂組成物とその製法及び成形体の提供。

【解決手段】(A) ポリアミド、(B) ポリフェニレンエーテル、(C) 衝撃改良材、及び(D) 導電性フィラーからなり、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分を熔融混練した組成物と(A) 成分の全部又は一部と熔融混練した組成物と(D) 成分を熔融混練する事により得られ、該工程における(D) 成分の量がすべての(D) 成分を100重量%とした際の50重量%以上100重量%未満である事を特徴とする導電性樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリアミド、(B) ポリフェニレンエーテル、(C) 衝撃改良材及び(D) 導電性フィラーからなる樹脂組成物であって、

工程a (B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分を熔融混練する工程、

工程b 工程aで得られた組成物と(A) 成分の全部又は一部とを熔融混練する工程及び

工程c 工程bで得られた組成物と残りの(D) 成分、及び必要により残りの(A) 成分とを熔融混練する工程

を経て得られ、かつ工程aにおける(D) 成分の量がすべての(D) 成分を100重量%とした際の50重量%以上100重量%未満である事を特徴とする導電性樹脂組成物。

10

【請求項2】

工程aにおける(D) 成分の一部又は全部が、(A) 成分、(C) 成分及び(A) 成分から選ばれる1種とあらかじめ熔融混練したマスターバッチの形態で添加される請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

工程aにおける(D) 成分の量が、すべての(D) 成分を100重量%とした際の70重量%以上90重量%未満である請求項1または2に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項4】

工程cにおける(D) 成分が(A) 成分とあらかじめ熔融混練されたマスターバッチの形態で添加される請求項1に記載の導電性樹脂組成物。

20

【請求項5】

(C) 成分が、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック[A]と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック[B]から構成され、重合体セグメントの結合形式が、AB型、AB A型、AB AB型からなる群より選ばれる1種以上である芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体及びまたはその水素添加物である請求項1に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項6】

(C) 成分が、(C-1) 数平均分子量120,000以上の衝撃改良材と(C-2) 数平均分子量120,000未満の衝撃改良材の混合物である請求項1または5に記載の導電性樹脂組成物。

30

【請求項7】

(C-2) 成分が、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック[A]の数平均分子量が20,000以上のブロック共重合体である請求項1, 5又は6のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項8】

(C-2) 成分が、芳香族ビニル化合物を55重量%以上90重量%未満の量で含有するブロック共重合体である請求項1, 5~7のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項9】

(D) 成分が、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、炭素繊維、グラファイトから選ばれる1種以上である請求項1~4のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

40

【請求項10】

(D) 成分が、DBP吸油量250ml/100g以上の導電性カーボンブラックである請求項1~4又は9のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項11】

(D) 成分が、平均繊維径1nm以上75nm未満のカーボンナノチューブである請求項1~4又は9のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項12】

(D) 成分が、平均繊維径75nm以上1000nm未満のカーボンナノファイバーである請求項1~4又は9のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

50

【請求項 13】

(D) 成分の量が、(A)～(C) 成分の合計 100 重量部に対して 0.1～3 重量部である請求項 1～4 または 9～12 のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 14】

(A)～(C) 成分の量比が、これら 3 成分の合計を 100 重量部とした際に、(A) 成分 30～70 重量部、(B) 成分 20～50 重量部、(C) 成分 5～30 重量部である請求項 1～12 のいずれかに記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 15】

工程 c) における (D) 成分と (A) 成分があらかじめ熔融混練されたマスターバッチ中の (D) 成分の量が、5～40 重量%である請求項 4 に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 16】

請求項 1～13 のいずれかに記載の導電性樹脂組成物からなる射出成形体。

【請求項 17】

請求項 1～4 のいずれかに記載の導電性樹脂組成物からなる自動車外装用成形体。

【請求項 18】

(A) ポリアミド、(B) ポリフェニレンエーテル、(C) 衝撃改良材及び (D) 導電性フィラーからなる樹脂組成物であって、

工程 a) (B) 成分、(C) 成分及び (D) 成分を熔融混練する工程、

工程 b) 工程 a) で得られた組成物と (A) 成分の全部又は一部とを熔融混練する工程及び

工程 c) 工程 b) で得られた組成物と残りの (D) 成分、及び必要により残りの (A) 成分とを熔融混練する工程

を経て得られ、かつ工程 a) における (D) 成分の量がすべての (D) 成分を 100 重量%とした際の 50 重量%以上 100 重量%未満である事を特徴とする導電性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電塗装可能なレベルの導電性、低い線膨張係数と高外観を同時に達成し、更に押出加工時の切り粉の発生を大幅に抑制した樹脂組成物とその製法及び成形体に関する。

本発明の組成物は、電気・電子部品、OA 部品、車両部品、機械部品などの幅広い分野に使用することができ、とりわけ、静電塗装可能な自動車外装部品に好適に使用できる。それらの中でも特に、低い線膨張係数が要求される大型部品（バックドアパネル、バンパー）等に好ましく使用することができる。

【0002】

【従来の技術】

ポリフェニレンエーテルは機械的性質・電氣的性質及び耐熱性が優れており、しかも寸法安定性に優れるため幅広い用途で使用されているが、単独では成形加工性に劣っており、これを改良するためにポリアミドを配合する技術が特許文献 1 で提案され、現在では非常に多種多様な用途に使用される材料となっている。

最近になって、ポリアミド・ポリフェニレンエーテルアロイに導電性を付与し、静電塗装可能な自動車の外装材（フェンダー・ドアパネル等）への用途展開が急速に進んでいる。

【0003】

自動車の外装材料へ要求される特性としては、静電塗装可能なレベルの導電性・低い線膨張係数・耐熱性・流動性等、種々の特性が挙げられる。

ポリアミド・ポリフェニレンエーテルアロイへ導電性を付与する技術としては、例えば、特許文献 2 には、カーボンブラックを主としてポリアミド相中に含有させることにより、表面抵抗値を低下させる技術が開示されている。特許文献 3 には、ポリアミドとポリフェニレンエーテルとカーボンブラックからなる組成物が体積抵抗率・流動性・耐熱性・衝撃強度に優れるという技術が開示されている。

【0004】

また、特許文献4及び特許文献5には、導電性炭素フィブリルを配合し衝撃強度と体積抵抗率に優れた組成物が開示されており、特許文献6には、ポリアミドとポリフェニレンエーテルを相溶化させた後に導電性カーボンブラックを配合することにより衝撃強度と体積抵抗率に優れた組成物が得られる技術が開示されている。

更に、特許文献7には、複数のポリアミドと導電性カーボンブラックを使用することによって落錐衝撃強度と導電性に優れた組成物が開示されており、特許文献8には、相溶化剤の量を特定の量に限定することによって、導電性の優れた組成物が得られる技術が開示されている。

【0005】

特許文献9には、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、タルク、カーボンからなる組成物が導電性・流動性・ノッチなしI_{ZO}の衝撃強度に優れるという技術が開示されている

10

その他にも、特許文献10、特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、及び特許文献15等、数多くの出願が行われている。

また、最近になり、自動車外装材において、大型車への適用を視野に入れた検討がなされ始めている。大型車では各々の部品が大型化するため、外気温の変化による寸法変化が小さいことが求められている。

【0006】

例えば、長さが100cmのフェンダー材において、線膨張係数が 7×10^{-5} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)と 9×10^{-5} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)の材料を比較した場合、ある温度条件下で比較した場合、両者の間に最大2mm程度の寸法差が生じることになる。[温度差100 $^{\circ}\text{C}$ (例えば-30 $^{\circ}\text{C}$ ~70 $^{\circ}\text{C}$)の場合]

20

この2mmの違いは、ドア等とのクリアランスに影響を及ぼし、最悪の場合、ドアの開閉時に接触するといった不都合が発生する。

これらの要因より、大型車への適用を考慮した場合、低い線膨張係数という特性が、特に求められている。

【0007】

しかしながら、上述した技術では、導電性は付与されるものの、低い線膨張係数を達成するには至っておらず、これらの用途には充分適用することができない。

一方、ポリアミド・ポリフェニレンエーテルアロイにおける線膨張係数の改良に関する従来技術として、例えば特許文献16、特許文献17、及び特許文献18には、無機フィラーを配合した組成物が有用であると記載されている。しかしながら、これら技術では成形時に無機フィラーの凹凸が現れ外観が劣悪なものとなり、実用に耐えないものになってしまう。

30

【0008】

また、上記した技術にあるような、従来の導電性付与技術や低線膨張化技術では、組成物が脆くなってしまうため、加工時のベレタイジング工程(押出機から出たストランドをベレット状に切断する工程)で「切り粉」と呼ばれる切りくずが多量に発生するという問題点も有している。

これら切り粉は、成形加工場においてベレットドライヤー、成形機等へのニューマー系、成形機のホッパー部等に付着し、樹脂の切り替えの際に清掃する必要性が生じ、生産性を大きく低下させる要因となっており改善を求められている。

40

【0009】

通常、これら切り粉を完全に除去することは困難であり、発生を抑制することが唯一の解決策である。

上述したような導電性・低い線膨張係数・フィラー浮きのない高外観を達成し、同時に切り粉の発生を抑制するといった課題は、従来の技術の組み合わせだけでは充分に解決することができず、そのため、新たな技術の開発が待望されているのが現状であった。

【0010】

【特許文献1】

50

10

20

30

40

50

特公昭45-997号公報(第1頁 特許請求の範囲)

【特許文献2】

特開平2-201811号公報(第1頁 請求項1)

【特許文献3】

特開平4-300296号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献4】

特開平8-508534号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献5】

米国特許5643502号明細書(第18段落 クレーム1)

【特許文献6】

特開平8-48869号公報(第2頁 請求項7)

【特許文献7】

特開平10-310695号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献8】

米国特許第6221283号明細書(第8段落 クレーム1)

【特許文献9】

国際公開第2001/36536号パンフレット(第23頁 クレーム1)

【特許文献10】

特開2001-302905号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献11】

特開2002-129023号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献12】

特開2002-146205号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献13】

特開2002-146206号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献14】

特開2002-194207号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献15】

特開2002-194093号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献16】

特開平2-163158号公報(第1頁 特許請求の範囲)

【特許文献17】

特開平4-372656号公報(第2頁 請求項1)

【特許文献18】

特開平6-306275号公報(第2頁 請求項1)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、ポリアミド/ポリフェニレンエーテルアロイの抱えるこれら問題点(導電性・低い線膨張係数・フィラー浮きのない高外観を達成し、同時に切り粉の発生を抑制する)を解決しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記課題を解決するため検討を行った結果、驚くべき事に使用するすべての導電性フィラーの50重量%以上100重量%未満を衝撃改良材及びポリフェニレンエーテルを含む混合物とあらかじめ熔融混練することにより、静電塗装可能なレベルの導電性・低い線膨張係数・フィラー浮きのない高外観を達成し、同時に切り粉の発生を抑制できることを見いだし、本発明に到達した。

すなわち本発明は、

(A)ポリアミド、(B)ポリフェニレンエーテル、(C)衝撃改良材、及び(D)導電性フィラーからなる樹脂組成物であって、

工程a (B)成分、(C)成分及び(D)成分を熔融混練する工程、

工程b 工程aで得られた組成物と(A)成分の全部又は一部とを熔融混練する工程及び

工程c 工程bで得られた組成物と残りの(D)成分、及び必要により残りの(A)成分とを熔融混練する工程

を経て得られ、かつ工程aにおける(D)成分の量がすべての(D)成分を100重量%とした際の50重量%以上100重量%未満である事を特徴とする導電性樹脂組成物に関する。

【0013】

また本発明は、使用するすべての導電性フィラーの50重量%以上100重量%未満を、衝撃改良材及びポリフェニレンエーテルを含む混合物とあらかじめ熔融混練する事を特徴とする導電性樹脂組成物の製造方法及び、該組成物よりなる自動車外装用成形体にも関する。

10

次に本発明で使用するごとのできる各成分について詳しく述べる。

本発明で使用するごとのできる(A)成分のポリアミドの種類としては、ポリマー主鎖中にアミド結合 $\{-NH-C(=O)-\}$ を有するものであれば、いずれも使用することができ。

一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。

【0014】

上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられ、具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルナノメチレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンが挙げられる。

20

【0015】

ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 1, 3-トリデカン二酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。

30

ラクタム類としては、具体的にはε-カプロラクタム、エナントラクタム、ω-ラウロラクタムなどが挙げられる。

【0016】

また、アミノカルボン酸としては、具体的にはε-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。

本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸を、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミド類はいずれも使用することができ。

40

また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、ω-アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものも好適に使用することができ。

【0017】

特に本発明で有用に用いるごとのできるポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド612等の脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシリレンアジバミド)(以下MXD6ナイロンと略す)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)(以下6Tナイロンと略す)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)(以下6Iナイロンと略す)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド)(以下9Tナイロンと略す)、ポリ(テトラメチレンイソフ

50

タルアミド) (以下4 I ナイロンと略す) 等の脂肪族-芳香族ポリアミド及びこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。また、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6/6, 6及び、それらの混合物であり、最も好ましくはポリアミド6, 6である。

【0018】

本発明で使用されるポリアミド樹脂の好ましい数平均分子量は5, 000~100, 000であり、より好ましくは10, 000~30, 000である。

本発明におけるポリアミド樹脂はこれらに限定されるものではなく、分子量の異なる複数のポリアミド樹脂の混合物であっても良い。例えば数平均分子量10, 000以下の低分子量ポリアミドと、30, 000以上の高分子量ポリアミドの混合物、数平均分子量10, 000以下の低分子量ポリアミドと、15, 000程度の一般的なポリアミドの混合物等である。

【0019】

ポリアミドの末端基は、ポリフェニレンエーテルとの反応に関与する。ポリアミド樹脂は末端基として一般にアミノ基、カルボキシル基を有しているが、一般的にカルボキシル基濃度が高くなると、一般的に耐衝撃性が低下し、流動性が向上し、逆にアミノ基濃度が高くなると耐衝撃性が向上し、流動性が低下する。

本願における、これらの好ましい比はアミノ基/カルボキシル基濃度比で、9/1~1/9であり、より好ましくは8/2~1/9、更に好ましくは6/4~1/9である。

【0020】

また、末端のアミノ基の濃度としては少なくとも10ミリ当量/kgであることが好ましい。更に好ましくは30ミリ当量/kg以上である。

これらポリアミド樹脂の末端基の調整方法は、当業者には明らかであるような公知の方法を用いることができる。例えばポリアミド樹脂の重合時に所定の末端濃度となるようにジアミン類やジカルボン酸類、モノカルボン酸類などを添加する方法が挙げられる。

また、ポリアミド樹脂の耐熱安定性を向上させる目的で公知となっている特開平1-163262号公報に記載されてあるような金属系安定剤も、問題なく使用することができる。

【0021】

これら金属系安定剤の中で特に好ましく使用することのできるものとしては、CuI、CuCl₂、酢酸銅、ステアリン酸セリウム等が挙げられる。また、ヨウ化カリウム、臭化カリウム等に代表されるアルキル金属のハロゲン化塩も好適に使用することができる。これらは、もちろん併用添加しても構わない。

金属系安定剤および、又はアルキル金属のハロゲン化塩の好ましい配合量は、合計量としてポリアミド樹脂の100重量部に対して、0.001~1重量部である。

さらに、上記の他にポリアミドに添加することが可能な公知の添加剤等もポリアミド100重量部に対して10重量部未満の量で添加してもかまわない。

本発明で使用できる(B)成分のポリフェニレンエーテルとは、式(1)の構造単位からなる、ホモ重合体及び/または共重合体である。

【0022】

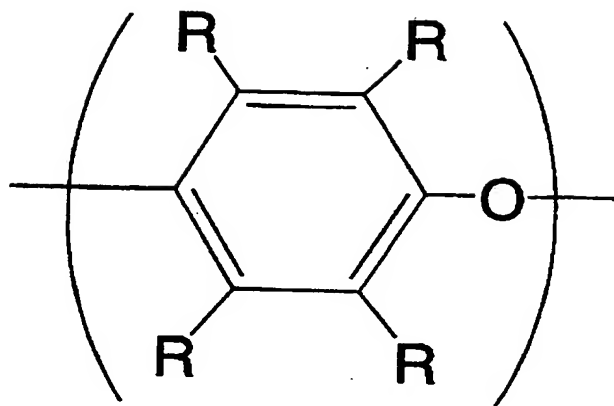
【化1】

10

20

30

40



式 (1)

10

【0023】

〔式中、Oは酸素原子、Rは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ（但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている）を表わす。〕

【0024】

20

本発明のポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-エチル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-フェニル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2，6-ジクロロ-1，4-フェニレンエーテル）等が挙げられ、さらに2，6-ジメチルフェノールと他のフェノール類との共重合体（例えば、特公昭52-17880号公報に記載されてあるような2，3，6-トリメチルフェノールとの共重合体や2-メチル-6-ブチルフェノールとの共重合体）のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。

【0025】

30

これらの中でも特に好ましいポリフェニレンエーテルとしては、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）、2，6-ジメチルフェノールと2，3，6-トリメチルフェノールとの共重合体、またはこれらの混合物である。

本発明で用いるポリフェニレンエーテルの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号明細書、同第3306875号明細書、同第3257357号明細書及び同第3257358号明細書、特開昭50-51197号公報及び同63-152628号公報等に記載された製造方法等が挙げられる。

【0026】

本発明で使用するごとのできるポリフェニレンエーテルの還元粘度（ η_{sp}/c ：0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定）は、0.15～0.70 dl/gの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.20～0.60 dl/gの範囲、より好ましくは0.40～0.55 dl/gの範囲である。

40

本発明においては、2種以上の還元粘度の異なるポリフェニレンエーテルをブレンドしたものであっても、何ら問題なく使用することができる。例えば、還元粘度0.45 dl/g以下のポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50 dl/g以上のポリフェニレンエーテルの混合物、還元粘度0.40 dl/g以下の低分子量ポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50 dl/g以上のポリフェニレンエーテルの混合物等が挙げられるが、もちろん、これらに限定されることはない。

【0027】

また、本発明に使用できるポリフェニレンエーテルは、重合溶媒に起因する有機溶剤が、

50

ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量%未満の量で残存していても構わない。これら重合溶媒に起因する有機溶剤は、重合後の乾燥工程で完全に除去するのは困難であり、通常数百PPmから数%の範囲で残存しているものである。ここでいう重合溶媒に起因する有機溶媒としては、トルエン、キシレンの各異性体、エチルベンゼン、炭素数1~5アルコール類、クロロホルム、ジクロルメタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の1種以上が挙げられる。

【0028】

また、本発明で利用できるポリフェニレンエーテルは、全部又は一部が変性されたポリフェニレンエーテルであっても構わない。

ここでいう変性されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の変性化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを指す。

【0029】

該変性されたポリフェニレンエーテルの製法としては、(1)ラジカル開始剤の存在下、非存在下で100℃以上、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の範囲の温度でポリフェニレンエーテルを熔融させることなく変性化合物と反応させる方法、(2)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上360℃以下の範囲の温度で変性化合物と熔融混練し反応させる方法、(3)ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の温度で、ポリフェニレンエーテルと変性化合物を溶液中で反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1)及び、(2)の方法が好ましい。

【0030】

次に分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物について具体的に説明する。

分子内に炭素-炭素二重結合とカルボン酸基、酸無水物基を同時に有する変性化合物としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。特にフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が良好で、フマル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。

【0031】

また、これら不飽和ジカルボン酸のカルボキシル基の、1個または2個のカルボキシル基がエステルになっているものも使用可能である。

分子内に炭素-炭素二重結合とグリシジル基を同時に有する変性化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、エポキシ化天然油脂等が挙げられる。

これらの中でグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートが特に好ましい。

【0032】

分子内に炭素-炭素二重結合と水酸基を同時に有する変性化合物としては、アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、1,4-ペンタジエン-3-オールなどの一般式 $C_n H_{2n-3} OH$ (n は正の整数)の不飽和アルコール、一般式 $C_n H_{2n-5} OH$ 、 $C_n H_{2n-7} OH$ (n は正の整数)等の不飽和アルコール等が挙げられる。

上述した変性化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0033】

変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の変性化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、更に好ましくは0.3~5重量部である。

ラジカル開始剤を用いて変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の好ましいラジカル開始剤の量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.001~1重量部

10

20

30

40

50

である。

【0034】

また、変性されたポリフェニレンエーテル中の変性化合物の付加率は、0.01～5重量％が好ましい。より好ましくは0.1～3重量％である。

該変性されたポリフェニレンエーテル中には、未反応の変性化合物及び／または、変性化合物の重合体が残存していても構わない。

また、変性されたポリフェニレンエーテル中に残存する変性化合物及び／または、変性化合物の重合体の量を減少させるために、該変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際に、必要に応じてアミド結合及び／またはアミノ基を有する化合物を添加しても構わない。

10

【0035】

ここでいうアミド結合を有する化合物とは、分子構造中にアミド結合 $\{-NH-C(=O)-\}$ 構造を有する化合物であり、アミノ基を有する化合物とは末端に $\{-NH_2\}$ 構造を有する化合物である。これら化合物の具体例としては、オクチルアミン、ノニルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン類、アニリン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、上記アミン類とカルボン酸、ジカルボン酸等との反応物、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類及び、ポリアミド樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

20

これらアミド結合またはアミノ基を有する化合物を添加する際の好ましい添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対し0.001重量部以上、5重量部未満である。好ましくは0.01重量部以上、1重量部未満、より好ましくは0.01重量部以上～0.1重量部未満である。

また、本発明では、スチレン系熱可塑性樹脂をポリアミドとポリフェニレンエーテルの合計100重量部に対し、50重量部未満の量であれば配合しても構わない。

【0037】

30

本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂としては、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)等が挙げられる。

更に、ポリフェニレンエーテルに添加することが可能な公知の添加剤等もポリフェニレンエーテル100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。

【0038】

次に、本発明で使用するごとのできる(C)成分の衝撃改良材について説明する。

本発明で使用するごとのできる衝撃改良材は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックから構成される芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体、その水素添加物及びエチレン- α -オレフィン共重合体からなる群より選ばれる1種以上である。

本発明における芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体で使用するごとのできる芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもスチレンが特に好ましい。

また、共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ビベリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

【0039】

該ブロック共重合体の共役ジエン化合物のソフトセグメント部分のミクロ構造は1,2-ビニル含量もしくは1,2-ビニル含量と3,4-ビニル含量の合計量が5～80％が好ましく、さらには10～50％が好ましく、10～40％が最も好ましい。

本発明におけるブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック [

50

A]と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック[B]がA-B型、A-B-A型、A-B-A-B型のから選ばれる結合形式を有するブロック共重合体である事が好ましい。

これらの中でもA-B-A型、A-B-A-B型がより好ましい。これらはもちろん混合物であっても構わない。

【0040】

また、本発明で使用する事の出来る芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体は、水素添加されたブロック共重合体であることがより好ましい。水素添加されたブロック共重合体とは、上述の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体を水素添加処理することにより、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの脂肪族二重結合を0を越えて100%の範囲で制御したものをいう。該水素添加されたブロック共重合体の好ましい水素添加率は50%以上であり、より好ましくは80%以上、最も好ましくは98%以上である。

【0041】

これらブロック共重合体は水素添加されていないブロック共重合体と水素添加されたブロック共重合体の混合物としても問題なく使用可能である。

本発明において、使用するブロック共重合体として、低分子量ブロック共重合体と高分子量ブロック共重合体の混合物を使用することが望ましい。

具体的には、数平均分子量120,000未満の低分子量ブロック共重合体と、数平均分子量120,000以上の高分子量ブロック共重合体の混合物である。

【0042】

本発明でいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置[GPC SYSTEM 21:昭和電工(株)製]を用いて、紫外分光検出器[UV-41:昭和電工(株)製]で測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量の事を指す。[溶媒:クロロホルム、温度:40℃、カラム:サンプル側(K-G, K-800RL, K-800R)、リファレンス側(K-805L×2本)、流量10ml/分、測定波長:254nm、圧力15~17kg/cm²)。この時、重合時の触媒失活による低分子量成分が検出されることがあるが、その場合は分子量計算に低分子量成分は含めない。通常、計算された正しい分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は1.0~1.1の範囲内である。

【0043】

これら低分子量ブロック共重合体と高分子量ブロック共重合体の重量比は、低分子量ブロック共重合体/高分子量ブロック共重合体=95/5~5/95である。好ましくは90/10~10/90である。

また、本発明においては、低分子量ブロック共重合体として、芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量が20,000以上であるブロック共重合体を使用することにより、耐熱性を向上させるという付加的な効果を得ることが出来る。

【0044】

芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量は、上述したブロック共重合体の数平均分子量を用いて、下式により求めることができる。

$$Mn(a) = \{Mn \times a / (a + b)\} / N$$

[上式中において、Mn(a)は芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量、Mnはブロック共重合体の数平均分子量、aはブロック共重合体中のすべての芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの重量%、bはブロック共重合体中のすべての共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの重量%、そしてNはブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの数を表す。]

【0045】

また、本発明において、低分子量ブロック共重合体の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの含有量の好ましい範囲は、55重量%以上90重量%未満である。低分子量ブロック共重合体に、この範囲内の芳香族ビニル重合体ブロックを持つブロック共重合

10

20

30

40

50

体を用いることにより、耐熱性を向上させることができるため、より好適に使用することができる。

更に、本発明において、低分子量ブロック共重合体を、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを55重量%以上90重量%未満の量で含有するブロック共重合体と、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを20重量%以上55重量%未満の量で含有するブロック共重合体との混合物にする事により、流動性を向上させることが可能となる。

【0046】

また、本発明のブロック共重合体中には、パラフィンを主成分とするオイルをあらかじめ混合したものを用いても構わない。パラフィンを主成分とするオイルをあらかじめ混合する事により、樹脂組成物の加工性を向上させることができる。

10

この際の好ましいパラフィンを主成分とするオイルの量はブロック共重合体100重量部に対して、1~70重量部である。70重量部以上混合すると取り扱い性に劣る。

ここでいうパラフィンを主成分とするオイルとは、芳香環含有化合物、ナフテン環含有化合物及び、パラフィン系化合物の三者が組み合わさった重量平均分子量500~1000の範囲の炭化水素系化合物の混合物であり、パラフィン系化合物の含有量が50重量%以上のものである。

より好ましくは、パラフィン系化合物が50~90重量%、ナフテン環含有化合物が10~40重量%、芳香環含有化合物が5重量%以下のものである。

【0047】

20

これら、パラフィンを主成分とするオイルは市販されており、例えば出光興産(株)製のPW380等が挙げられる。

これら芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体は、本発明の趣旨に反しない限り、結合形式の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1,2-結合ビニル含有量もしくは1,2-結合ビニル含有量と3,4-結合ビニル含有量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等混合して用いても構わない。

【0048】

本発明で使用するのことができるエチレン- α -オレフィン共重合体としては、特開2001-302911号公報に記載されているエチレン- α -オレフィン共重合体を使用可能である。

30

また、本発明で使用する衝撃改良材は、全部又は一部が変性された衝撃改良材であっても構わない。

ここでいう変性された衝撃改良材とは、分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも1種の変性化合物で変性された衝撃改良材を指す。

【0049】

該変性された衝撃改良材の製法としては、(1)ラジカル開始剤の存在下、非存在下で衝撃改良材の軟化点温度以上250℃以下の範囲の温度で変性化合物と溶融混練し反応させる方法、(2)ラジカル開始剤の存在下、非存在下で衝撃改良材の軟化点以下の温度で、衝撃改良材と変性化合物を溶液中で反応させる方法、(3)ラジカル開始剤の存在下、非存在下で衝撃改良材の軟化点以下の温度で、衝撃改良材と変性化合物を溶融させることなく反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1)の方法が好ましく、更には(1)の中でもラジカル開始剤存在下で行う方法が最も好ましい。

40

【0050】

ここでいう分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物とは、変性されたポリフェニレンエーテルで述べた変性化合物と同じものが使用できる。

50

本発明におけるポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び衝撃改良材の好ましい量比は、これら3成分の合計を100重量部としたとき、ポリアミド30～70重量部、ポリフェニレンエーテル20～50重量部、衝撃改良材5～30重量部の範囲内である。より好ましくは、ポリアミド40～60重量部、ポリフェニレンエーテル30～40重量部、衝撃改良材5～15重量部の範囲内である。

【0051】

次に本発明で使用するごとのできる導電性フィラーについて説明する。

本発明で好ましく使用することのできる(D)成分の導電性フィラーとしては、非導電性材料に導電性を付与する能力を有する有機・無機のフィラーであり、形状は、粒状・板状・フレーク状・繊維状のいずれのものも使用可能である。

10

その具体例としては、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブに代表される炭素フィブリル、カーボンナノファイバー、炭素繊維、グラファイト、カーボンで被覆された無機フィラー、アルミニウムでドーパされた金属酸化物、アンチモンでドーパされた金属酸化物で被覆された無機フィラー等が挙げられる。

【0052】

これらの中では、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、がより好ましく使用できる。

本発明で使用する導電性カーボンブラックとは、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が250ml/100g以上のものが好ましく、より好ましくはDBP吸油量が300ml/100g以上、更に好ましくは350ml/100g以上のカーボンブラックである。ここで言うDBP吸油量とは、ASTM D2414に定められた方法で測定した値である。また、本発明で使用する導電性カーボンブラックはBET表面積が200cm²/g以上のものが好ましく、更には400cm²/g以上のものがより好ましい。市販されているものを例示すると、ケッチェンブラックインターナショナルのケッチェンブラックECやケッチェンブラックEC-600JD等が挙げられる。

20

【0053】

本発明で使用するカーボンナノチューブとしては、米国特許4663230号明細書、米国特許4663230号明細書、米国特許5165909号明細書、米国特許5171560号明細書、米国特許5578543号明細書、米国特許5589152号明細書、米国特許5650370号明細書、米国特許6235674号明細書等に記載されている繊維径が75nm未満で中空構造をした分岐の少ない炭素系繊維を言う。また、1μm以下のピッチでらせんが一周するコイル形状のものも含まれる。市販されているものとしては、ハイペリオンキャタリスト社のハイペリオンが挙げられる。

30

【0054】

本発明で可能なカーボンナノファイバーとは、繊維径が75nm以上で中空構造を有し、分岐構造の多い炭素系繊維を言う。市販品では、昭和電工(株)のVGCF、VGNF等が挙げられる。

本発明で使用する炭素繊維には、ポリアクリロニトリル(PAN)あるいはビッチ等を原料とした繊維を不活性ガス雰囲気中で1000℃～3500℃の間の温度で焼成・炭化することにより得られる繊維はすべて包含される。好ましい繊維径は3～30μmであり、より好ましくは5～20μmである。

40

【0055】

本発明でのグラファイトとしては、無煙炭・ビッチ等をアーク炉で高温加熱して得られるものはもちろんのこと、天然に産出される石墨も包含される。グラファイトの好ましい重量平均粒径は0.1～50μmの範囲内である。より好ましくは1～40μmの範囲内、最も好ましくは1～30μmの範囲内である。

これら、導電性フィラーの好ましい量は、導電性フィラーを除くすべての成分の量を100重量部とした際に、0.01～5重量部である。より好ましくは0.1～3重量部である。0.01重量部未満の量であると、導電性が出なくなる。また、5重量部を越えると、流動性が悪化する。

50

【0056】

また、本発明では、組成物の製造の際に相溶化剤を添加しても構わない。相溶化剤を使用する主な目的は、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物の物理的性質を改良することである。本発明で使用できる相溶化剤とは、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドまたはこれら両者と相互作用する多官能性の化合物を指すものである。

いずれにしても得られるポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物は改良された相溶性を示す事が望ましい。

【0057】

本発明において使用することのできる相溶化剤の例としては、特許文献6及び特開平9-124926号公報等に詳細に記載されており、これら公知の相溶化剤はすべて使用可能であり、併用使用も可能である。

これら、種々の相溶化剤の中でも、特に好適な相溶化剤の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、クエン酸が挙げられる。

本発明における相溶化剤の好ましい量は、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの混合物100重量部に対して0.1～20重量部であり、より好ましくは0.1～10重量部である。

【0058】

本発明においては、衝撃改良材及びポリフェニレンエーテルと導電性フィラーをあらかじめ溶融混練する事が必須である。

衝撃改良材及びポリフェニレンエーテルとあらかじめ溶融混練する導電性フィラーの量は、使用するすべての導電性フィラーを100重量%とした際に、50重量%以上100重量%未満の量である。より好ましくは、60重量%以上99%未満、最も好ましくは70重量%以上90重量%未満の量である。

また、本発明において、衝撃改良材及びポリフェニレンエーテルとあらかじめ溶融混練する導電性フィラーのより好ましい添加形態は、ポリフェニレンエーテル、衝撃改良材及びポリアミドから選ばれる1種以上と溶融混練したマスターバッチの形態として添加する方法である。あらかじめマスターバッチの形態にすることにより、成形滞留時の成形片表面外観が飛躍的に改善されるという新たな効果を発現する事ができる。

【0059】

該マスターバッチ中の導電性フィラーの比率は、該マスターバッチの合計量を100重量%としたときに、5～40重量%である。より好ましくは8～25重量%である。

該マスターバッチの好ましい製造方法としては、二軸押出機、ニーダーを使用して溶融混練する方法が好ましい。中でも特にポリフェニレンエーテル、衝撃改良材及びポリアミドから選ばれる1種以上が溶融した後導電性フィラーを添加する方法が好ましく、具体例を挙げると、上流側と下流側にそれぞれ少なくとも1箇所の供給口を有する二軸押出機又はニーダーを使用し、上流側供給口よりポリフェニレンエーテル、衝撃改良材及びポリアミドから選ばれる1種以上を供給し、溶融させた後、下流側供給口より導電性フィラーを添加して溶融混練する方法が挙げられる。

【0060】

本発明において、衝撃改良材及びポリフェニレンエーテルとあらかじめ溶融混練する導電性フィラーを除く残りの導電性フィラーは、ポリフェニレンエーテルとポリアミドが溶融混練された後に添加されることが必須である。

この場合、(1)ポリフェニレンエーテルとすべてのポリアミドを溶融混練した後に、残りの導電性フィラーすべてを添加する方法、(2)ポリフェニレンエーテルとポリアミドの一部が溶融混練された後に、残りの導電性フィラーを残りのポリアミドとともに添加し溶融混練する方法等が挙げられるが、本発明においての必須要件は、ポリフェニレンエーテルとポリアミドが溶融混練された後に導電性フィラーが添加されることである。

【0061】

衝撃改良材及びポリフェニレンエーテルとあらかじめ溶融混練する導電性フィラーを除く残りの導電性フィラーの量は、使用するすべての導電性フィラーを100重量%とした際

10

20

30

40

50

に、0を越え50重量%未満の量である。より好ましくは、1重量%以上40重量%未満、最も好ましくは10重量%以上30重量%未満の量である。

ポリフェニレンエーテルとポリアミドを熔融混練した後に、添加される導電性フィラーはその一部または全部がポリアミドとあらかじめ熔融混練されたマスターバッチの形態で添加しても構わない。この場合の好ましいマスターバッチ中の導電性フィラーの濃度は、導電性フィラーが導電性カーボンブラックの場合は5重量%～15重量%、導電性フィラーが導電性カーボンブラック以外の場合は15～40重量%の範囲内である。

【0062】

本発明では、上記した成分のほか、本成分の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。

10

付加的成分の例を以下に挙げる。

ポリエステル、ポリオレフィン等の他の熱可塑性樹脂、無機充填材（タルク、カオリン、ソノトライト、ワラストナイト、酸化チタン、チタン酸カリウム、ガラス繊維など）、無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知の密着改良剤、難燃剤（ハロゲン化された樹脂、シリコン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機リン酸エステル化合物、ポリリン酸アンモニウム、赤燐など）、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤（オイル、低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）及び、三酸化アンチモン等の難燃助剤、カーボンブラック等の着色剤、帯電防止剤、各種過酸化合物、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等である。

【0063】

20

これらの成分の具体的な添加量は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び、衝撃改良材の合計量100重量部に対して、合計で100重量部を越えない範囲である。

本発明の組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダーフラストグラフ、パンバリーミキサー等が挙げられるが、中でも二軸押出機が好ましく、特に、上流側供給口と1カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機が最も好ましい。

【0064】

この際の熔融混練温度は特に限定されるものではないが、通常240～360℃の中から好適な組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。

本発明の好ましい製造方法は、上流側供給口と2箇所以上の下流側供給口（下流側供給口の内、より上流側を下流側第1供給口、より下流側を下流側第2供給口とする）を備えた二軸押出機を用い、（1）上流側供給口より衝撃改良材、ポリフェニレンエーテル及び導電性フィラーの50重量%以上100重量%未満の量を供給し熔融混練した後、下流側第1供給口よりポリアミドのすべてを供給し熔融混練し、下流側第2供給口より残りの導電性フィラーのすべてを供給し、更に熔融混練する方法、（2）上流側供給口より衝撃改良材、ポリフェニレンエーテル及び導電性フィラーの50重量%以上100重量%未満の量を供給し熔融混練した後、下流側第1供給口よりポリアミドの一部を供給し熔融混練し、下流側第2供給口よりポリアミドの残りのすべてと導電性フィラーの残りのすべてを供給し、更に熔融混練する方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

このようにして得られる本発明の組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形により各種部品の成形体として成形できる。

40

【0065】

これら各種部品としては、例えばICトレイ材料、各種ディスクプレーヤー等のシャーシ、キャビネット等の電気・電子部品、各種コンピューターおよびその周辺機器等のOA部品や機械部品、さらにはオートバイのカウルや、自動車のフェンダー・ドアパネル・フロントパネル・リアパネル・ロッカーパネル・リアバンパーパネル・バックドアガーニッシュ・エンブレムガーニッシュ・燃料注入口パネル・オーバーフェンダー・アウタードアハンドル・ドアミラーハウジング・ボンネットエアインテーク・バンパー・バンパーガード・ルーフレール・ルーフレールレグ・ビラー・ビラーカバー・ホイールカバー・スポイラー等に代表される各種エアロパーツ・各種モール・エンブレムといった外装部品

50

や、インストゥルメントパネル・コンソールボックス・トリム等に代表される内装部品等に好適に使用できる。

これらの中でも、静電塗装可能な自動車の外装部品に好適に使用可能である。特に、低い線膨張係数が要求される大型部品（バックドアパネル、バンパー）等に好ましく使用することができる。

【0066】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明する。

（使用した原料）

（１）ポリフェニレンエーテル（以下、PPEと略記）

10

ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレンエーテル）

還元粘度：０．４２dl/g

（２）ポリアミド６６（以下、PAと略記）

数平均分子量：１４，０００

末端アミノ基濃度：３０ミリ当量/kg

末端カルボキシル基濃度：１１０ミリ当量/kg

微量安定剤成分としてCuIを３０PPm、KIを３５０PPm含む

【0067】

（３）衝撃改良材

（３－１）高分子量ブロック共重合体（以下、SEBS-H1と略記）

20

結合形式：ポリスチレン－水素添加ポリブタジエン－ポリスチレン

数平均分子量：２４６，０００

ポリスチレンブロック１個あたりの数平均分子量：４０，６００

結合スチレン量：３３％

１，２－ビニル量：３３％

ポリブタジエン部分の水素添加率：９８％以上

【0068】

（３－２）低分子量ブロック共重合体－１（以下、SEBS-L1と略記）

30

結合形式：ポリスチレン－水素添加ポリブタジエン－ポリスチレン

数平均分子量：９８，５００

ポリスチレンブロック１個あたりの数平均分子量：１４，３００

結合スチレン量：２９％

１，２－ビニル量：３２％

ポリブタジエン部分の水素添加率：９８％以上

【0069】

（３－３）低分子量ブロック共重合体－２（以下、SEBS-L2と略記）

40

結合形式：ポリスチレン－水素添加ポリブタジエン－ポリスチレン

数平均分子量：１１５，０００

ポリスチレンブロック１個あたりの数平均分子量：３４，５００

結合スチレン量：６０％

１，２－ビニル量：３５％

ポリブタジエン部分の水素添加率：９８％以上

【0070】

（４）導電性フィラー

（４－１）導電性カーボンブラック（以下KBと略記）

商品名：ケッチェンブラックEC-600JD（ケッチェンブラックインターナショナル社製）

DBP吸油量：４９５ml/100g

BET表面積：１２７０cm²/g

【0071】

50

(5) ポリアミドマスターバッチ

(5-1) PA/KB マスターバッチ (以下、KB-MBと略記)

上流側と下流側にそれぞれ1箇所の供給口を備えた区SK-25二軸回転押出機〔ウェルナー&フライデラー社製〕を用いて、上流側供給口より下流側供給口までを280℃、下流側供給口からダイまでを290℃に設定し、上流側供給口よりPAを90重量部、下流側供給口よりKBを10重量部供給し、熔融混練し、KB濃度10重量%のPA/KBマスターバッチを得た。この時のスクリュウ回転数は400rpmであった。また、この際上流側供給口とダイの手前に設置した真空吸引可能なベントポートより揮発成分を真空除去した。

【0072】

(5-2) ポリアミド66/CNTマスターバッチ (以下、CNT-MBと略記)

ハイペリオンキャタリスト社製のポリアミド66/CNTマスターバッチ (商品名: Polyanamide 66 with FibrilTM Nanotubes RMB4620-00) を用いた。このマスターバッチ中のCNT濃度は20重量%である。

【0073】

(6) PPE/SEBS-L1/KBマスターバッチ (以下PPE-MBと略記)

KB-MB製造時と同じ押出機を用いて、上流側供給口よりダイまでのすべてを320℃に設定し、上流側供給口よりPPEを80重量部、SEBS-L1を60重量部供給し、下流側供給口よりKBを10重量部供給し、KB濃度10重量%のPPE-MBを得た。この時のスクリュウ回転数は300rpmであった。また、この際上流側供給口とダイの手前に設置した真空吸引可能なベントポートより揮発成分を真空除去した。

(7) 相溶化剤: 無水マレイン酸 (以下、MAHと略記)

【0074】

(測定方法)

体積固有抵抗 (以下VRと略記)

厚さ3.2mmの引張試験片 (ASTM D638 タイプIダンベルバー) の両端を精密カットソーで切断し、長さ50mmで、両端に均一な断面積 (12.4×3.2mm) の切断面を持つ、短冊状試験片を得た。この試験片の両端の切断面に銀ペーストを塗布し、充分乾燥させた後、テスターを用いて両端間の抵抗値を、1.5Vの電圧で測定し、下式を用いて体積固有抵抗として算出した。

なお、この測定は10個の異なる試験片に対して実施し、その加算平均をもって、体積固有抵抗値とした。

【0075】

線膨張係数

高さ3.2mmの引張試験片の中央部を精密カットソーを用いて、厚み3.2mm、幅5mm、高さ10mmの四角柱形状に切削し、TMA-7 (パーキンエルマー社製) を用い、JIS K7197に準拠し、23℃から70℃までを昇温速度5℃/minで昇温しながら測定した。

押出加工時の切り粉の発生量

押出機の紡口にストランドバスとベレタイサーを設置し、ストランドバスを経た後のベレタイサー手前のストランドの直径が2mm~3mmになるようにベレタイサーの引き取り速度を調整した。この時、ストランドを水槽に浸漬する長さを100cmとした。なお、水温は13℃~15℃の間であった。

この時のベレタイサーから出てきたベレットを約100g取り、これを精秤した。この値をW1とする。

次いで、この精秤したベレットを20メッシュの金網上に広げてよく振とうし、ベレットと切り粉を分別した後、金網上に残ったベレットの重量を精秤した。この値をW2とする。

得られたW1とW2より下式を用いて切り粉の割合 (重量%) を算出した。

切り粉の重量% = $(1 - W2 / W1) \times 100$

10

20

30

40

50

【0076】

流動性（以下、SSPと略記）

射出成形機IS-80EPN〔東芝機械社製〕を用いて、射出速度・金型及びシリンダーの温度設定を一定にした時の引張試験片（ASTM D638 タイプIダンベルバー）を充填できる最小射出圧力（引張試験片を充填するのに必要な最小の射出圧力）をもって相対比較した。この値は、射出圧力での比較であるので、値が小さい方が流動性に優れることになる。

なお、この時の金型温度は80℃、シリンダー温度設定はノズルからホッパー側へ290℃-290℃-280℃-270℃の設定であった。成形サイクルは射出10秒、冷却15秒、インターバル2秒であった。また、少なくとも20ショットの成形し、金型温度を一定にした後に測定した。

【0077】

耐熱性（以下、HDTと略記）

ASTM D648に準拠し、荷重1.82MPaで荷重たわみ温度を測定した。この測定は、異なる10本の試験片について実施し、その加算平均をもって、HDT値とした。

成形片表面外観（以下、成形片外観と略記）

射出成形機IS-80EPNを用いて、長さ90mm、幅50mm、厚み2.5mmの平板状成形片を成形し、目視で評価した。この時の成形条件はSSP測定時の成形条件と同じである。

【0078】

成形機滞留時の表面外観（以下、滞留後外観と略記）

射出成形機IS-80EPNのシリンダー温度設定をノズルからホッパー側へ310℃-310℃-300℃-290℃とし、長さ90mm、幅50mm、厚み2.5mmの平板状成形片を約20枚成形した後、成形機のサイクルを2分間停止し、樹脂組成物をシリンダー内に滞留させた。その後、成形を開始し、1ショット目の平板状成形片の表面外観を目視で評価した。

成形片の表面全体に銀状痕（シルバー）が現れているものを×、少しでも現れているものを△、全く現れていないものを○とした3段階評価を実施した。

なお、この時の金型温度は80℃であり、射出圧力は、SSPの圧力であり、成形サイクルは射出10秒、冷却15秒、インターバル2秒であった。

【0079】

【実施例1～3及び比較例1】

上流側に1箇所と下流側に2箇所（下流側供給口の内、上流側の供給口を下流側第1供給口、下流側の供給口を下流側第2供給口とする）の供給口を有する同方向回転二軸押出機SK-40〔ウェルナー&フライデラー社製〕のシリンダー温度を上流側供給口より下流側第1供給口までを320℃、下流側第1供給口よりダイまでを280℃に設定し、上流側供給口、下流側第1供給口及び下流側第2供給口より表1記載の割合でそれぞれ供給し、溶融混練し、ペレット化した。

なお、この時のスクリー回転数は300rpmであり、また、揮発成分の除去のため下流側第1供給口とダイの手前の2箇所で真空吸引を実施した。

得られたペレットを、IS-80EPN成形機にて各種試験片に射出成形した。この際にSSPを同時に測定した。得られた試験片を用いて、体積抵抗・線膨張係数を測定した。各物性値は、表1に併記した。

同じ導電性フィラー配合量であっても、上流側供給口より導電性フィラーを添加する事で、体積固有抵抗と線膨張係数のバランスに優れ、更に切り粉の発生が大幅に抑制されている事が判る。

【0080】

【実施例4～6】

各供給口より表2記載の割合で供給した以外はすべて実施例1と同様に実施した。また、ここでは流動性とHDTも測定した。各物性値は、表2に併記した。

実施例 2 と 4 を比較すると、衝撃改良材に高分子量ブロック共重合体と低分子量ブロック共重合体を併用する事により、流動性が向上することが判る。

また、低分子量ブロック共重合体としてポリスチレンブロックの分子量が充分にあり、結合スチレン量の大きいブロック共重合体を用いた実施例 5 は、実施例 4 に比較して、HDT が大幅に向上していることが判る。

さらに、低分子量ブロック共重合体を結合スチレン量の異なる 2 種のブレンドとした実施例 6 では、実施例 2、4 及び 5 に比較して、HDT と流動性が大幅に向上していることが判る。

【0081】

【実施例 7】

各供給口より表 3 記載の割合で供給した以外はすべて実施例 4 と同様に実施した。各物性値は、表 3 に併記した。

導電性フィラーとして、導電性カーボンブラック以外に、カーボンナノチューブを用いても同様の物性を保持すること事が判る。

【0082】

【実施例 8 ～ 10】

各供給口より、表 4 記載の割合で供給した以外はすべて実施例 4 と同様に実施した。また、ここでは滞留後外観の測定も実施した。各物性値は、表 4 に併記した。

衝撃改良材及びポリフェニレンエーテルとあらかじめ溶融混練する導電性フィラーの添加形態を、マスターバッチの形態に変更することにより、他の物性は保持したまま、成形機滞留時の表面外観を飛躍的に向上させることが判る。

【0083】

【表 1】

単位	実施例1	比較例1	実施例2	実施例3
上流側供給口より添加				
PPE 重量部	33	33	33	33
MAH 重量部	0.2	0.2	0.2	0.2
SEBS-H1 重量部	12	12	12	12
KB 重量部	1.2	—	1.5	1.5
下流側第1供給口より添加				
PA 重量部	53	53	53	48.5
下流側第2供給口より添加				
KB 重量部	0.8	2.0	0.5	—
KB-MB 重量部	—	—	—	5
導電性フィラーの合計量 重量%	2.0	2.0	2.0	2.0
上流添加導電性フィラーの割合(*)	60	なし	75	75
VR $\Omega \cdot \text{cm}$	$10^5 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^7$	$10^5 \sim 10^6$	$10^4 \sim 10^5$
線膨張係数 $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	7.6	10.2	7.2	7.2
切り粉の発生量 重量%	0.23	1.08	0.12	0.33

*1: 上流添加導電性フィラーの割合: すべての導電性フィラーの内、上流側供給口より添加した導電性フィラーの百分率

【 0 0 8 4 】
【 表 2 】

単位	実施例2	実施例4	実施例5	実施例6
上流側供給口より添加				
PPE 重量部	33	33	33	33
MAH 重量部	0.2	0.2	0.2	0.2
SEBS-H1 重量部	12	8	8	4
SEBS-L1 重量部	—	4	—	4
SEBS-L2 重量部	—	—	4	4
KB 重量部	1.5	1.5	1.5	1.5
下流側第1供給口より添加				
PA 重量部	53	53	53	53
下流側第2供給口より添加				
KB 重量部	0.5	0.5	0.5	0.5
導電性フィラーの合計量 重量%	2.0	2.0	2.0	2.0
上流添加導電性フィラーの割合(*1) %	75	75	75	75
VR $\Omega \cdot \text{cm}$	$10^5 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^6$
線膨張係数 $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	7.2	7.2	7.3	7.3
切り粉の発生量 重量%	0.12	0.11	0.1以下	0.1以下
SSP MPa	4.14	3.55	3.32	2.77
HDT $^\circ\text{C}$	134	130	138	136

* 1: 上流添加導電性フィラーの割合: すべての導電性フィラーの内、上流側供給口より添加した導電性フィラーの百分率

【 0 0 8 6 】
【 表 4 】

単位	実施例1	実施例7
上流側供給口より添加		
PPE 重量部	33	33
MAH 重量部	0.2	0.2
SEBS-H1 重量部	12	5
KB 重量部	1.2	—
CNT-MB 重量部	—	6
下流側第1供給口より添加		
PA 重量部	53	48
下流側第2供給口より添加		
KB 重量部	0.8	0.8
導電性フィラーの合計量 重量%	2.0	2.0
上流添加導電性フィラーの割合(*1) %	60	60
VR $\Omega \cdot \text{cm}$	$10^5 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^6$
線膨張係数 $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	7.6	7.8
切り粉の発生量 重量%	0.23	0.16
SSP MPa	3.96	3.59
HDT $^\circ\text{C}$	132	137

* 1: 上流添加導電性フィラーの割合: すべての導電性フィラーの内、上流側供給口より添加した導電性フィラーの百分率

単位	実施例8	実施例9	実施例10
上流側供給口より添加			
PPE	29	33	33
MAH	0.2	0.2	0.2
SEBS-H1	5	5	5
SEBS-L1	—	7	7
PPE-MB	12	—	—
KB-MB	—	12	—
KB	—	—	1.2
下流側第1供給口より添加			
PA	49	38	49
下流側第2供給口より添加			
KB	0.8	0.8	0.8
導電性フィラーの合計量	2.0	2.0	2.0
上流系加導電性フィラーの割合(*1)	60	60	60
VR	$10^5 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^6$
線膨張係数	$10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	7.2	7.9
切り粉の発生量	0.1以下	0.12	0.1以下
SSP	3.11	2.56	2.76
HDT	135	129	132
滞留後外観	○, △, ×	○	△

* 1: 上流添加導電性フィラーの割合: すべての導電性フィラーの内、上流側供給口より添加した導電性フィラーの百分率

【0087】

【発明の効果】

本発明の組成物は、導電性フィラーの添加位置と添加比率を最適化することにより、導電性（体積固有抵抗）と線膨張係数のバランスに優れた、樹脂組成物・その製法及びそれからなる成形体である。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K 7/02	C 0 8 K 7/02	5 G 8 0 7
C 0 8 L 71/12	C 0 8 L 71/12	
H 0 1 B 1/24	H 0 1 B 1/24	Σ
H 0 1 B 5/16	H 0 1 B 5/16	
H 0 1 B 13/00	H 0 1 B 13/00	5 0 1 P
// B 2 9 K 71:00	B 2 9 K 71:00	
B 2 9 K 77:00	B 2 9 K 77:00	
B 2 9 K 105:16	B 2 9 K 105:16	

F ターム(参考) 4F071 AA51 AA54 AA75 AA81 AB03 AD01 AE15 AF37 AF48 AF62
 AH07 AH12 BA01 BB05 BC07
 4F201 AA13F AA29 AA32 AB13 AB18 AB25 AH17 AH24 AH25 AH33
 BA01 BC01 BC12 BC37 BD04 BK01 BK02 BK13 BK14 BK15
 BK16 BK25 BK27
 4J002 BP013 CH07X CL01W CL03W CL05W DA026 DA036 FA046 FA056 FD116
 GN00 GQ00
 5G301 DA18 DA19 DA42 DD10
 5G307 HA01 HB01 HB02 HC01